

ESTUDO DA TEMPERATURA DE CONGELAMENTO DE AMOSTRAS SIMULADAS DE BIODIESEL ATRAVÉS DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Anselmini, K. (UPF) ; Zoch, A.N. (UPF) ; Garda, D. (UPF) ; Machado, C.C.B. (UPF)

RESUMO

O processo de transesterificação converte o óleo vegetal em biodiesel e glicerina. Quando o biodiesel contém altas quantidades de glicerina, ocorre a formação de cristais parafínicos em baixas temperaturas que impedem o fluxo de combustíveis no motor. Assim, este trabalho objetivou investigar o comportamento de amostras de biodiesel contaminadas com glicerina e cloreto de sódio, em temperaturas subambientais, utilizando a Calorimetria Diferencial Exploratória. Como resultado, observou-se que quanto maior a porcentagem de glicerina no biodiesel, maior a temperatura de congelamento da amostra. E para o cloreto de sódio a relação foi inversa, quanto maior concentração de NaCl, menor a temperatura de congelamento do biodiesel simulado.

PALAVRAS CHAVES

Biodiesel; DSC; Glicerina

INTRODUÇÃO

O biodiesel é obtido através do processo de transesterificação, onde os triglicerídeos (do óleo vegetal) são convertidos à monoésteres alquílicos (biodiesel). O subproduto é a glicerina, que, estando presente em grandes quantidades no biodiesel, podem impedir o fluxo livre de combustíveis no motor, diminuindo a qualidade do produto final. A purificação do biodiesel emprega a lavagem com água ou com HCl(aq) 0,5% (v/v). Quando o catalisador utilizado é básico, a lavagem com água acidificada neutraliza o catalisador. Depois da purificação do biodiesel, pequenas concentrações de íons sódio ou NaCl podem ser encontradas no produto final. O DSC é uma técnica calorimétrica na qual são medidas as diferenças de energia (entalpia) que ocorrem em uma amostra e um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, sob condições isotérmicas. Alguns estudos correlacionam às propriedades do biodiesel a baixa temperatura com dados retirados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC, obtida durante o resfriamento da amostra. A medida do índice de refração é um método extremamente útil de controle de matérias-primas; ele permite uma análise rápida e precisa de seu comportamento em uma determinada formulação. A mudança no índice de refração pode indicar alterações no produto. Este projeto utilizou o equipamento de Calorimetria Diferencial Exploratória para analisar a qualidade do biodiesel. O objetivo foi avaliar a interferência da concentração de glicerina e NaCl na temperatura de congelamento do biodiesel. O índice de refração das amostras também foi avaliado.

MATERIAL E MÉTODOS

As análises foram realizadas nos laboratórios de Química do Instituto de Ciências Exatas e Geociências (ICEG) - UPF. As amostras de biodiesel metílico de soja foram obtidas com a indústria BSBios. Amostras de biodiesel foram simuladas em laboratório. A porcentagem da glicerina nas amostras permaneceu entre 0,15 e 0,50% em massa, com diferença de concentração de 0,05% entre elas. Foi avaliada a interferência do NaCl no biodiesel, onde amostras também foram simuladas com concentrações que variam de 0,05g a 0,35g de NaCl para 5 mL de biodiesel, aumentando 0,05g de NaCl em cada amostra. Para a análise das amostras simuladas de biodiesel foi utilizado o equipamento de DSC Shimadzu®, modelo DSC 60, utilizando o banho de nitrogênio líquido, que possibilita medições à baixas temperaturas. O fluxo de gás N₂(g) foi regulado no controlador de fluxo de gás para 50 mL por minuto. Utilizou-se o software [TA-60WS Acquisition: Status] para que fossem ajustados os parâmetros de funcionamento desejados, como temperatura do final da análise e taxa de resfriamento. As análises foram realizadas à taxa de resfriamento de -10°C/min com resfriamento da amostra até -100°C. O material de referência utilizado foi a

α -alumina. Foi utilizado nitrogênio líquido, para que a análise ocorresse em temperaturas subambientais. Depois que a análise terminou o arquivo com os dados foi salvo. Além disso, foi avaliado o índice de refração, pois este pode indicar a presença de interferentes nas amostras de biodiesel. Utilizando um refratômetro tipo Abbe, foram realizadas as leituras de índice de refração das amostras simuladas de glicerina e NaCl, utilizando uma lâmpada de sódio à temperatura ambiente (20°C).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras simuladas de glicerina - A partir dos resultados, pode-se inferir que o ponto de congelamento das amostras aumentaram a medida que a porcentagem em massa de glicerina no biodiesel aumentou, isto faria com que a glicerina cristalizasse nos filtros e no motor mais facilmente. Amostras simuladas de NaCl(aq) - Na purificação ocorre remoção de impurezas, tais como materiais polares, resíduos de catalisadores e outros. Quando o catalisador utilizado é básico, a lavagem com água acidificada neutraliza o catalisador. A purificação do biodiesel emprega a lavagem com água ou HCl(aq) 0,5% (v/v). Depois da purificação do biodiesel, pequenas concentrações de NaCl podem ser encontradas no produto final, por isto foi avaliada a interferência deste contaminante. Observando-se os dados, se verificou que com o aumento da concentração de NaCl na amostra, ocorreu uma diminuição da temperatura de congelamento das mesmas. Isso indica que quanto maior a massa de NaCl na amostra de biodiesel simulado, menor a temperatura de congelamento da amostra de biodiesel. Em ambos os tipos de contaminação pode-se verificar que o DSC apresentou variação em relação ao valor da referência, entretanto, não existiu uma linearidade na resposta em relação às diferentes concentrações nas contaminações. Índice de Refração - Os resultados de índice de refração não demonstraram alterações significativas em relação às mudanças de concentração das amostras. Pode-se inferir que o índice de refração não seria uma análise segura para demonstrar a contaminação do biodiesel com NaCl e glicerina.

Gráfico da temperatura de congelamento de amostras de biodiesel contam

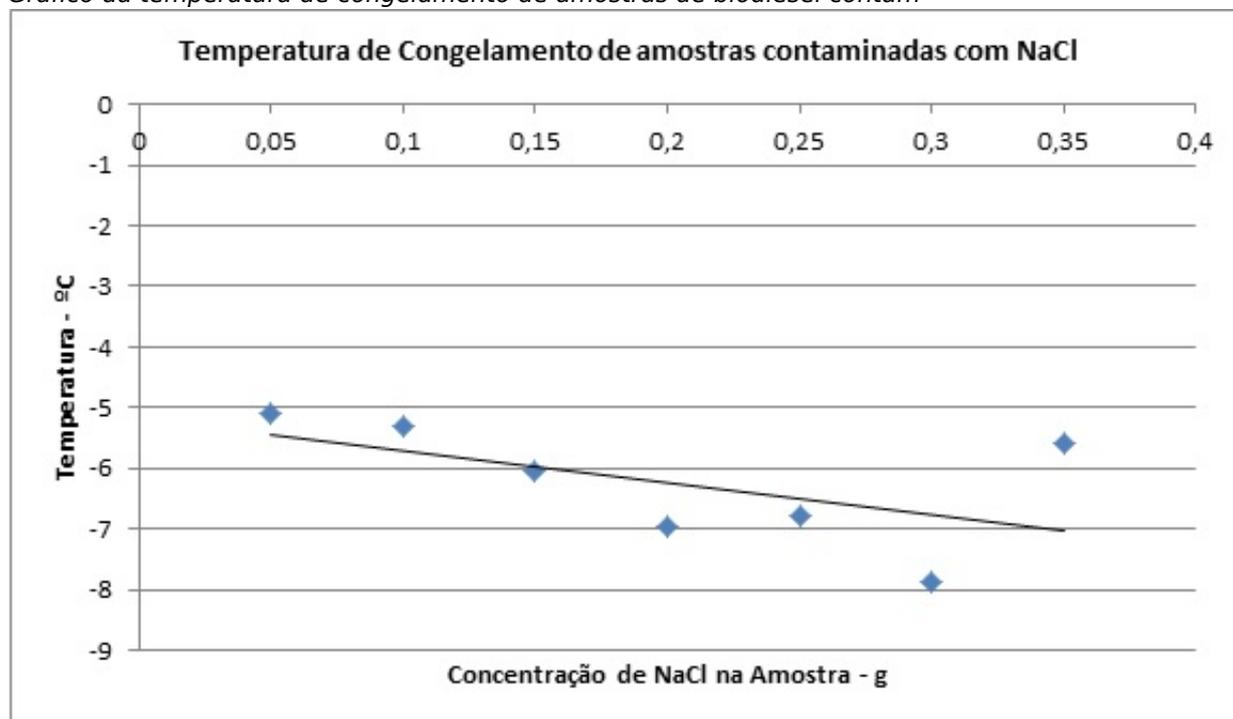


Gráfico da temperatura de congelamento de amostras de biodiesel contaminadas com NaCl, mostrando a não linearidade nos dados obtidos.

Gráfico da temperatura de congelamento das amostras de biodiesel conta

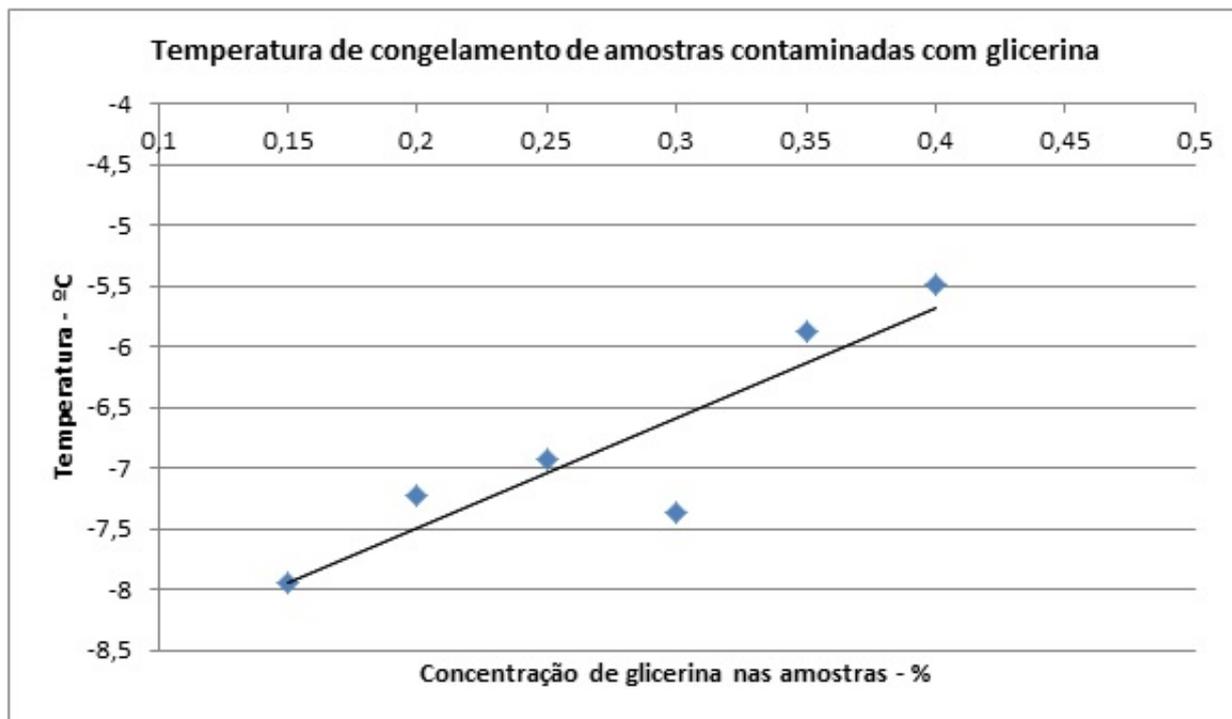


Gráfico da temperatura de congelamento das amostras simuladas de biodiesel contaminadas com glicerina, indicando não linearidade nos pontos.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados apontam que a calorimetria diferencial exploratória detectou as mudanças na composição do biodiesel. Porém, não existiu uma linearidade na resposta em relação às diferentes concentrações nas contaminações de NaCl e glicerina. O índice de refração não demonstrou alteração nos resultados em razão da mudança de composição, com a adição de glicerina e NaCl. Conclui-se que este não seria uma análise segura para demonstrar contaminações no biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Dr. Alana Neto Zoch, pelas orientações e conselhos. À minha família, pelo apoio e carinho demonstrado durante este trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012 - DOU 18/05/2012. Estabelece a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território brasileiro. 2012.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. Química Nova. v. 32. n. 6. p. 1596-1608. 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova. V. 28. n. 1. 2005.